

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

E P • U S P C T

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT 18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 F P 0 1 D C 0 9 P C	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/J P 0 1 / 0 5 5 0 3	国際出願日 (日.月.年) 2 7 . 0 6 . 0 1	優先日 (日.月.年) 0 3 . 0 7 . 0 0	
出願人 (氏名又は名称) ダイセル化学工業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT 18条) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C 0 7 C 6 9 / 8 0, C 0 7 C 6 7 / 0 8, C 0 7 C 6 7 / 5 2, C 0 9 J 1 1 / 0 6,  
C 0 8 K 5 / 1 2, C 0 8 L 1 0 1 / 0 0 // C 0 7 M 7 : 0 0

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C 0 7 C 6 9 / 8 0, C 0 7 C 6 7 / 0 8, C 0 7 C 6 7 / 5 2, C 0 9 J 1 1 / 0 6,  
C 0 8 K 5 / 1 2, C 0 8 L 1 0 1 / 0 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 989162 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.) 29. 3月. 2000 (29. 03. 00) & WO 99/50356 A1	1 ~ 1 3
E A	JP 2001-234151 A (ダイセル化学工業株式会社) 28. 8月. 2001 (28. 08. 01) (ファミリーなし)	1 ~ 1 3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 9 . 0 1

国際調査報告の発送日

09.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4 H

9 0 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 1 月 10 日 (10.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/02502 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07C 69/80, 67/08, 67/52, C09  
11/06, C08K 5/12, C08L 101/00 // C07M 7:00

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/05503

(22) 国際出願日: 2001 年 6 月 27 日 (27.06.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2000-201628 2000 年 7 月 3 日 (03.07.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町 1 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋郁夫 (TAKAHASHI, Ikuro) [JP/JP]; 〒651-2136 兵庫県神戸市西区

中野 2 丁目 7-4 Hyogo (JP). 橋爪知弘 (HASHIZUME, Tomohiro) [JP/JP]; 〒671-1234 兵庫県姫路市網干区新在家 940-1-303 Hyogo (JP). 中西一弘 (NAKANISHI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒671-0211 兵庫県姫路市飾東町塩崎 488 番地 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 弁理士 後藤幸久 (GOTO, Yukihisa); 〒530-0044 大阪府大阪市北区東天満 7 番 16 号 マスダビル 202 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

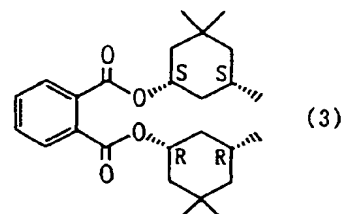
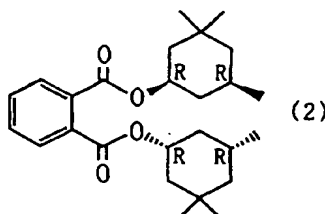
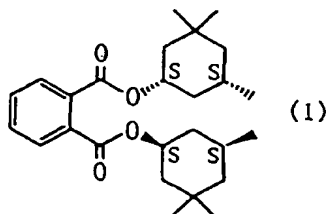
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BIS(CIS-3,3,5-TRIMETHYLCYCLOHEXYL) PHTHALATE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートとその製造方法、及び熱可塑性樹脂組成物



(57) Abstract: Bis(cis-3,3,5-trimethylcyclohexyl) phthalate comprising the stereoisomers represented by the following formulae (1), (2), and (3) (1) (2) (3) in a ratio satisfying the following relationship  $50 \text{ mol}\% < a+b$  or  $50 \text{ mol}\% < c$  [wherein a, b, and c indicate the proportions (mol%) of the stereoisomers respectively represented by the formulae (1), (2), and (3), provided that  $a+b+c=100 \text{ mol}\%$ ]. The bis(cis-3,3,5-trimethylcyclohexyl) phthalate can be obtained by reacting cis-3,3,5-trimethylcyclohexanol with phthalic acid or a reactive derivative thereof and purifying the resultant isomer mixture by crystallization or another means. The bis(cis-3,3,5-trimethylcyclohexyl) phthalate is useful for obtaining a heat-sensitive pressure-sensitive adhesive excellent in adhesion strength and non-blocking property.

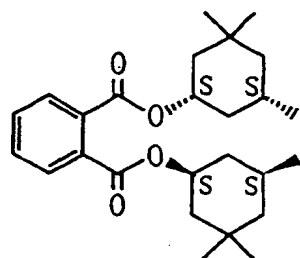
[続葉有]

WO 02/02502 A1

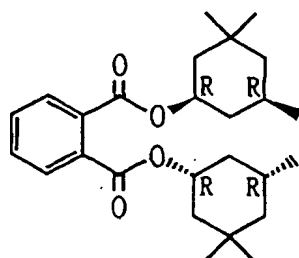


(57) 要約:

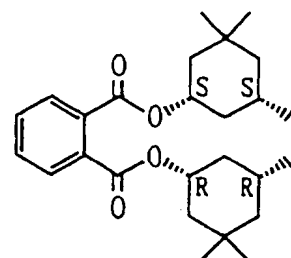
下記式 (1)、(2) 及び (3)



(1)



(2)



(3)

で表される立体異性体を下記の割合で含むビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレート。

50モル% < a + b、又は 50モル% < c

[式中、a、b及びcは、それぞれ式(1)、式(2)及び式(3)で表される立体異性体の割合(モル%)を示し、 $a + b + c = 100$ モル%である]

前記ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートは、シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールとフタル酸又はその反応性誘導体とを反応させて得られる異性体混合物を晶析等の手段により精製することにより得ることができる。

前記ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートは、接着強度や耐ブロッキング性に優れた感熱性粘着剤を得る上で有用である。



## 明 細 書

ビス（シス－３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレートとその製造方法、及び熱可塑性樹脂組成物

5

## 技術分野

本発明は、３種の立体異性体を特定の割合で含むビス（シス－３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレートとその製造方法、*d l*－ビス（シス－３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレート、光学活性ビス（シス－３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレートとその製造方法、*meso*－ビス（シス－３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレート、ビス（シス－３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレートを固体可塑剤として含む熱可塑性樹脂組成物と感熱性粘着剤、及び前記感熱性粘着剤を用いた感熱性粘着シートとその製造方法に関する。

15

前記３種の立体異性体を特定の割合で含むビス（シス－３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレート、*d l*－ビス（シス－３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレート及び*meso*－ビス（シス－３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレートは、ディレードタック粘着剤（感熱性粘着剤）、ホットメルト接着剤、熱転写受像材料、カラー写真感光剤、熔融型インクジェット用インク、振動吸収材料、鉛筆芯、塩化ビニル樹脂組成物用添加剤、潤滑油や熱媒等の可塑剤、安定化剤などとして有用である。また、前記光学活性ビス（シス－３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレートは、光学分割剤、医薬品等の精密化学品の中間原料などとして有用である。

20

25

## 背景技術

ビス（３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレートは、いわゆるディレードタックラベル等に使用される感熱性粘着剤の固体可塑剤として利用できることが知られている。例えば、特開２０００－５３８  
5 74号公報には、熱可塑性樹脂と、固体可塑剤としてトランス体とシス体との重量比（トランス体／シス体）が０／１００～４０／６０であるビス（３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレートとを含有する熱可塑性樹脂組成物が開示されており、この組成物が感熱性粘着剤として使用できることが記載されている。また、この文献には、ビス（シ  
10 スー３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレート（融点：９３℃）を固体可塑剤として含む感熱性粘着剤を用いた感熱性粘着シートは、従来のジシクロヘキシルフタレートを固体可塑剤として用いた感熱性粘着シートと比較して耐ブロッキング性及び接着強度に優れていることが記載されている。しかし、用途により、さらに耐ブロッキング性や接  
15 着強度を向上できる固体可塑剤、また接着強度や透明性の持続性に優れた固体可塑剤が求められている。

ビス（３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレートの物理化学的性質は、ペッピアットとウィカーらによって「ジャーナル オブ  
ケミカル ソサイエティ」、１９５５年、第３１２２ページ（E. G. Peppiatt a  
20 nd R. J. Wicker J. Chem. Soc., (1955) 3122）に報告されており、ビス（シスー３，３，５－トリメチルヘキシル）フタレートの融点は９３℃、ビス（トランスー３，３，５－トリメチルヘキシル）フタレートの融点は５７℃と記載されている。これらの報告以外にビス（３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレートの物理化学的性質について、特  
25 に立体構造と融点その他の物性との関係に言及した報告は見当たらない。

## 発明の開示

従って、本発明の目的は、接着強度や耐ブロッキング性に優れた感熱性粘着剤を得る上で有用なビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートとその製造方法、及び熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、接着強度や透明性の持続性に優れた感熱性粘着剤を得る上で有用なビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートとその製造方法、及び熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、ビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートの新規な立体異性体を提供することにある。

本発明の他の目的は、新規な光学活性ビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートとその製造方法を提供することにある。

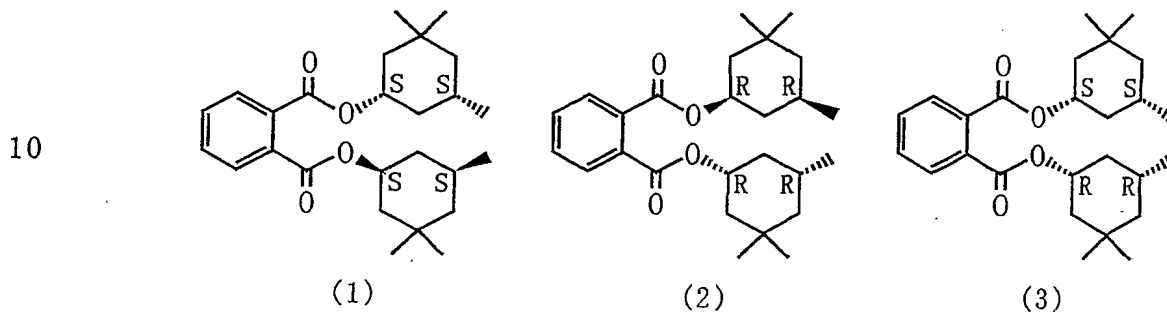
本発明のさらに他の目的は、耐ブロッキング性及び／又は接着強度に優れた感熱粘着剤と感熱性粘着シート、及び該感熱性粘着シートの製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、高い接着強度及び透明性を長期に亘って維持できる感熱粘着剤と感熱性粘着シート、及び該感熱性粘着シートの製造方法を提供することにある。

本発明者らは上記目的を達成するため鋭意検討した結果、シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキサノールとフタル酸又はその反応性誘導体との反応により得られるビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートに、3種の立体異性体が存在することを初めて明らかにするとともに、前記立体異性体の割合を特定の範囲に規定すると

、感熱性粘着剤の固体可塑剤として用いた場合に、耐ブロッキング性、  
 接着強度、透明性などの特性が著しく向上すること、及び前記ビス（シ  
 スー 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートの立体異性体  
 混合物を光学分割すると光学活性なビス（シスー 3, 3, 5-トリメチ  
 ルシクロヘキシル）フタレートが見出された。本発明はこ  
 れらの知見に基づいて完成されたものである。

すなわち、本発明は、下記式（１）、（２）及び（３）



で表される立体異性体を下記の割合で含むビス（シスー 3, 3, 5-トリ  
 リメチルシクロヘキシル）フタレートを提供する。

15  $50 \text{ モル}\% < a + b$ 、又は  $50 \text{ モル}\% < c$

〔式中、 $a$ 、 $b$  及び  $c$  は、それぞれ式（１）、式（２）及び式（３）で  
 表される立体異性体の割合（モル％）を示し、 $a + b + c = 100 \text{ モル}\%$   
 ］である〕

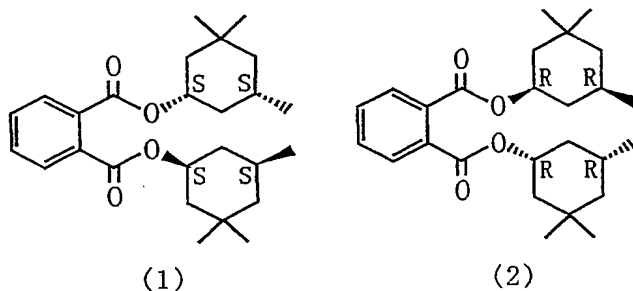
本発明は、また、シスー 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール  
 とフタル酸又はその反応性誘導体とを反応させて得られるビス（シスー  
 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートの異性体混合物を  
 精製して、上記式（１）、（２）及び（３）で表される異性体を下記の  
 割合で含むビス（シスー 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタ  
 レートを得るビス（シスー 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フ  
 タレートの製造方法を提供する。

25  $50 \text{ モル}\% < a + b$ 、又は  $50 \text{ モル}\% < c$

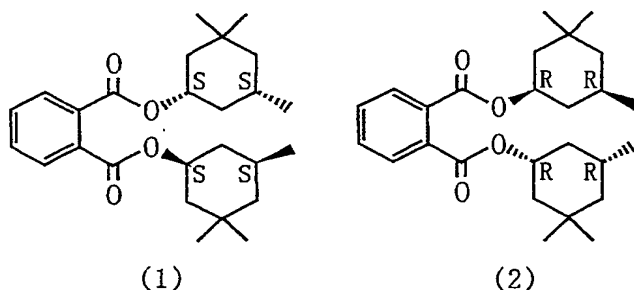
[式中、a、b及びcは、それぞれ式(1)、式(2)及び式(3)で表される立体異性体の割合(モル%)を示し、 $a + b + c = 100$ モル%である]

前記ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレー  
トの立体異性体混合物の精製は、例えば晶析により行われる。

本発明は、さらに、下記式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物からなるd1-ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレーを提供する。



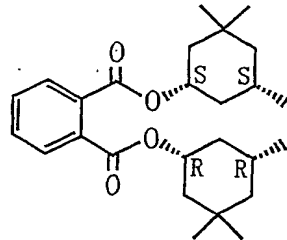
本発明は、さらにまた、下記式(1)又は(2)で表される光学活性なビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレーを提供する。



本発明は、また、シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールとフタル酸又はその反応性誘導体とを反応させて得られるビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレーの異性体混合物を光学分割して、前記式(1)又は(2)で表される光学活性なビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレーを得る光学活性ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレーの

製造方法を提供する。

本発明は、さらにまた、下記式（３）で表される *meso*-ビス（シス-３，３，５-トリメチルシクロヘキシル）フタレートを提供する。



(3)

本発明は、また、熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、固体可塑剤が、上記式（１）、（２）及び（３）で表される立体異性体を下記の割合で含むビス（シス-３，３，５-トリメチルシクロヘキシル）フタレートである熱可塑性樹脂組成物を提供する。

$$50 \text{ モル}\% < a + b, \text{ 又は } 50 \text{ モル}\% < c$$

〔式中、*a*、*b* 及び *c* は、それぞれ式（１）、式（２）及び式（３）で表される立体異性体の割合（モル％）を示し、 $a + b + c = 100 \text{ モル}\%$ である〕

この熱可塑性樹脂組成物は、さらに粘着付与剤を含有していてもよく、また、熱可塑性樹脂が水に分散した水性組成物であってもよい。

本発明は、さらに、上記の熱可塑性樹脂組成物を含有する感熱性粘着剤を提供する。

本発明は、さらにまた、基材シートの少なくとも一方の面に上記の感熱性粘着剤で構成された粘着剤層が設けられている感熱性粘着シートを提供する。

本発明は、さらに、基材シートの少なくとも一方の面に上記の感熱性粘着剤を塗工して粘着剤層を設ける感熱性粘着シートの製造方法を提供

する。

なお、前記各式中、R、Sは立体配置の表記法であり、R : rectus、S : sinisterの略号である。

## 5 発明を実施するための最良の形態

本発明のビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートは、前記式（1）で表されるビス〔（1 S，5 S）－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル〕フタレートと、式（2）で表されるビス〔（1 R，5 R）－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル〕フタレートと、式（3）で表される〔（1 S，5 S）－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル〕〔（1 R，5 R）－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル〕フタレートの3種の立体異性体を下記の割合で含む。

$$50 \text{ モル}\% < a + b, \text{ 又は } 50 \text{ モル}\% < c$$

前記 a、b 及び c は、それぞれ式（1）、式（2）及び式（3）で表される異性体の割合（モル%）を示し、 $a + b + c = 100 \text{ モル}\%$ である。

本明細書では、前記式（1）で表されるビス〔（1 S，5 S）－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル〕フタレートと式（2）で表されるビス〔（1 R，5 R）－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル〕フタレートとの等量混合物を d l－ビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートと称し、式（3）で表される〔（1 S，5 S）－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル〕〔（1 R，5 R）－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル〕フタレートを m e s o－ビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートと称することがある。

前記  $a + b$  が 50 モル%を超えるビス（シス－3，3，5－トリメチ

ルシクロヘキシル) フタレート、好ましくは  $a + b$  が 51 モル%以上、さらに好ましくは  $a + b$  が 56 モル%以上、特に  $a + b$  が 60 モル%以上であるビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートを感熱粘着剤の固体可塑剤として用いると、ラベルの貼付温度で溶融して容易に熱可塑性樹脂を可塑化するとともに、 $a + b = c = 50$  モル%であるビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートと比較して、接着強度及び耐ブロッキング性が顕著に向上する。

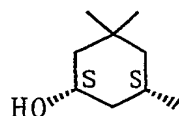
一方、 $c$  が 50 モル%を超えるビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレート、好ましくは  $c$  が 51 モル%以上、さらに好ましくは  $c$  が 56 モル%以上、特に  $c$  が 60 モル%以上 (とりわけ 80 モル%以上) であるビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートを感熱粘着剤の固体可塑剤として用いると、少量の熱量で溶融し、粘着剤層が短時間で均一化するため、 $a + b = c = 50$  モル%であるビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートと比較して、耐ブロッキング性を保持しつつ、接着強度が向上するとともに、粘着剤層の透明性が向上する。また、接着強度や透明性の持続性にも優れる。

本発明のビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートは、シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールとフタル酸又はその反応性誘導体とを反応させて得られるビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートの立体異性体混合物を精製することにより製造できる。

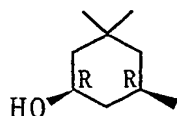
反応原料として用いるシス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールとしては、通常、下記式 (4) で表される (1S, 5S)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールと式 (5) で表される (1R, 5R)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールの等量混合物が使用



される。



(4)



(5)

シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールとフタル酸又はその反応性誘導体とを反応させる際のシス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールの使用量は、フタル酸又はその反応性誘導体に対して、1.8～50モル倍程度、好ましくは1.9～5倍モル程度、さらに好ましくは2.0～2.5倍モル程度である。過剰のシス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールを溶媒として用いることもできる。

前記フタル酸の反応性誘導体としては、無水フタル酸；ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジフェニルフタレート等のフタル酸エステル；フタル酸ジクロリド、フタル酸ジブロミド等のフタル酸ハライドなどが挙げられる。これらの中でも、好ましくは無水フタル酸である。

本反応系において基質であるフタル酸又はその反応性誘導体の濃度は特に制限されないが、例えば5～40重量%、好ましくは10～30重量%程度である。反応温度は、基質の種類に応じて適宜選択できるが、一般には-10℃～250℃程度、好ましくは0～200℃程度である。

反応は、基質の種類に応じて、脱水反応、エステル交換反応、脱ハロゲン化水素反応等の中から選択される。例えば、基質としてフタル酸、無水フタル酸、フタル酸エステルを用いる場合には、脱水又はエステル交換によりビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートが生成する。また、基質としてフタル酸クロリド等のフタル酸ジハライドを用いる場合には、脱ハロゲン化水素によりビス（シス-3,

3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートが生成する。

反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。前記溶媒としては、反応に不活性な溶媒、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等の鎖状又は環状エーテルなどの含酸素有機溶媒；四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ピリジン、ピコリン、アセトニトリル、ベンゾニトリル等の含窒素有機溶媒；エステル；ケトン；アミド；アミン；スルホキシド；ニトロ化合物；これらの混合溶媒などが挙げられる。これらの中でも、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、ピリジン、アセトニトリルなどが好ましく使用される。

反応は、必要に応じて、触媒の存在下で行われる。触媒としては、脱水反応、エステル交換反応、脱ハロゲン化水素反応の触媒として通常使用される触媒、例えば、酸触媒、塩基触媒、中性触媒等の何れも使用できる。

酸触媒として、例えば、無機酸（例えば、硫酸、発煙硫酸、無水硫酸、塩酸、リン酸、フッ化ホウ素酸、フッ化水素酸、フッ化スルホン酸、クロルスルホン酸、ヘテロポリ酸等）、有機酸（例えば、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のスルホン酸；クロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等のハロゲンカ

ルボン酸、ピクリン酸等)などのプロトン酸を使用できる。また、酸触媒として、ハメット (Hammett) の酸度関数  $H_o$  が  $-11.93$  よりも小さい超強酸 (例えば、 $ClSO_3H-BF_3$ 、 $FSO_3H-BF_3$ 、 $HF-NbF_5$ 、 $HF-TaF_5$ 、 $SbF_5$ 、 $HF-SbF_5$ 、 $SbF_5-FSO_3H$ 、 $FSO_3H-TaF_5$ 、 $SbF_5-CF_3SO_3H$  など) を使用することもできる。さらに、酸触媒として、例えば、 $BF_3$ 、 $BF_3OEt_2$  ( $Et$  はエチル基を示す)、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $TiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、 $SnCl_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $MgCl_2$  等のルイス酸も使用できる。

塩基触媒には有機塩基及び無機塩基が含まれる。有機塩基としては、例えば、 $t$ -ブチルアミン、 $t$ -ペンチルアミン、 $t$ -ヘキシルアミン、 $t$ -オクチルアミン、ジ- $t$ -ブチルアミン、ジ- $t$ -ペンチルアミン、ジ- $t$ -ヘキシルアミン、ジ- $t$ -オクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、 $N$ -メチルピペリジン等の鎖状又は環状アミン類；ピリジン等の含窒素複素環化合物；酢酸ナトリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属のカルボン酸塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルカリ金属のアルコキシドなどが挙げられる。無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属の炭酸水素塩；酸化カルシウム等のアルカリ土類金属の酸化物などが挙げられる。

中性触媒として、例えば、アルミニウムイソプロポキシド、チタンイソプロポキシド等の遷移金属アルコキシド等が挙げられる。

触媒の使用量は反応条件に応じて有効量であればよく、例えば、フタル酸又はその反応性誘導体  $100$  重量部に対して  $0.001 \sim 100$  重

量部、好ましくは0.01～10重量部、さらに好ましくは0.1～5重量部程度である。

触媒として固体触媒、特に固体酸触媒を使用してもよい。固体酸触媒として、例えば、強酸性イオン交換樹脂（スルホン酸基を含有する非多孔質又は多孔質イオン交換樹脂など）、超強酸性イオン交換樹脂（テトラフルオロエチレン重合体にスルホン酸基を含有させたもの）、硫酸塩（ $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ）、金属酸化物、複合酸化物、ゼオライト、ヘテロポリ酸などを挙げることができる。

10 固体酸触媒の使用量は反応条件で有効量であればよく、例えば、前記基質（無水フタル酸等）100重量部に対して0.1～1000重量部、好ましくは1～100重量部程度である。固体触媒は反応系において分散体（スラリー）として使用してもよく、反応成分が流動可能なカラムに充填して使用してもよい。

15 脱水反応では酸触媒を用いる場合が多く、エステル交換反応では酸触媒のほか、塩基触媒や中性触媒も使用される。

脱ハロゲン化水素反応は、脱ハロゲン化水素剤の存在下又は非存在下で行われる。脱ハロゲン化水素剤として、例えば、アミン類、ピリジン類、ピロリジン類、アミド類、及び無機塩基等が挙げられる。前記アミン類としては、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミンの何れも使用でき、例えば、*t*-ブチルアミン、*t*-ペンチルアミン、*t*-ヘキシルアミン、*t*-オクチルアミン、ジ-*t*-ブチルアミン、ジ-*t*-ペンチルアミン、ジ-*t*-ヘキシルアミン、ジ-*t*-オクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、*N*，*N*-ジメチルアニリン、*N*，*N*-ジエチルアニリン等が挙げられるが、好ましくはトリエチルアミン等の第3級アミンである。ピリジン類として、例

例えば、ピリジン、ピコリン等が挙げられる。また、アミド類として、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。無機塩基として、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物などが挙げられる。

上記シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールとフタル酸又はその反応性誘導体との反応により生成したビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレート of 立体異性体混合物を精製することにより、本発明のビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートを得ることができる。

精製手段としては、例えば、抽出、晶析(再結晶を含む)、カラムクロマトグラフィー、蒸留などにより行うことができる。これらの中でも、精製手段として晶析などが好ましい。

晶析による精製は、例えば、反応混合物に、必要に応じて中和処理、濾過、濃縮等の操作を施した後、晶析溶媒を添加し、濃縮したり温度を降下させて結晶を析出させることにより行われる。

前記反応を酸触媒を用いて行った場合には、反応混合物を塩基で中和処理することが多い。塩基としては、例えば、強アルカリ(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物など)、弱アルカリ(炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩又は炭酸水素塩)が使用できる。塩基の使用量は酸触媒の使用量に対して、0.3~1.0当量の範囲から適当に選択できる。触媒として固体触媒を用いる場合には、中和処理は必ずしも必要ではなく、濾別等の方法により反応混合物から固体触媒を分離した濾液を濃縮し、晶析工程に供してもよい。

晶析溶媒としては、直鎖状又は分岐鎖状の飽和又は不飽和炭化水素(

例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等）、有機酸（例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等）、水、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、シクロヘキサノール等）、エステル類（例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等）、ケトン類（例えば、アセトン、ジエチルケトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノン等）、エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等）、非プロトン性極性溶媒〔アミド系溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等）、アミン系溶媒（例えば、ジメチルアニリン、ピペラジン、ピペリジン等）、スルホキシド系溶媒（例えば、ジメチルスルホキシド、スルホランなど）、ニトリル類（例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル等）、ニトロ化合物（例えば、ニトロメタン、ニトロベンゼン等）など〕などを挙げることができる。溶媒は単独で又は2種以上を混合して使用してもよい。

晶析溶媒の使用量は、晶析効率、目的とする異性体比率等を考慮して適宜設定できるが、一般には、溶質濃度〔ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート濃度〕として2～90重量%程度、好ましくは5～50重量%程度である。

本発明のビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートにおける各立体異性体の割合（存在比）は、晶析により精製する場合には、例えば、晶析溶媒の種類、晶析溶媒の量（溶質濃度）、晶析

温度などを、また、蒸留により精製する場合には、段数、還流比等の蒸留条件を適宜選択することにより調整できる。また、このような精製により（例えば、晶析を繰り返すことにより）、*d l*ービス（シスー 3, 3, 5ートリメチルシクロヘキシル）フタレート及び*meso*ービス（シスー 3, 3, 5ートリメチルシクロヘキシル）フタレートをそれぞれ単離することができる。

本発明のビス（シスー 3, 3, 5ートリメチルシクロヘキシル）フタレート、*d l*ービス（シスー 3, 3, 5ートリメチルシクロヘキシル）フタレート及び*meso*ービス（シスー 3, 3, 5ートリメチルシクロヘキシル）フタレートは、ディレドタック粘着剤（感熱性粘着剤）、ホットメルト接着剤、熱転写受像材料、カラー写真感光剤、溶融型インクジェット用インク、振動吸収材料、鉛筆芯、塩化ビニル樹脂組成物用添加剤として有用であり、また、有機化合物特に有機高分子化合物、潤滑油、熱媒等の難燃化剤、可塑剤、安定化剤、抗酸化剤等としても有用である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、固体可塑剤として前記本発明のビス（シスー 3, 3, 5ートリメチルシクロヘキシル）フタレートをを用いる。

前記熱可塑性樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステルの単独又は共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニルー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンーアクリロニトリルー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体、ス

- チレンーアクリロニトリルー（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンー酢酸ビニルー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ビニルピロリドンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンーブタジエンー（メタ）アクリル酸共重合体などの（メタ）
- 5 アクリル酸又はそのエステルを単量体として含むアクリル系重合体；酢酸ビニル樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体などの酢酸ビニルを単量体として含む酢酸ビニル系重合体；スチレンーブタジエン共重合体、イソブチレン樹脂、イソブチレンーイソプレン共重合体、ブタジエン樹脂、スチレンーイソプレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重
- 10 合体などの合成ゴム；天然ゴム；エチレンー塩化ビニル共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、ビニルピロリドンースチレン共重合体、塩素化プロピレン樹脂、ウレタン樹脂、エチルセルロースなどが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。
- 15 これらの中でも、アクリル系重合体〔例えば、（メタ）アクリル酸エステルを単量体として含むアクリル系重合体〕、酢酸ビニル系重合体、合成ゴム、天然ゴムなどが好ましい。また、前記アクリル系重合体の中でも、特に、アクリル酸エステルーメタクリル酸エステル共重合体（例えば、アクリル酸  $C_{2-20}$  アルキルエステルーメタクリル酸  $C_{1-4}$  アルキル
- 20 ルエステル共重合体）、アクリル酸エステルーメタクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体（例えば、アクリル酸  $C_{2-20}$  アルキルエステルーメタクリル酸  $C_{1-4}$  アルキルエステルー（メタ）アクリル酸共重合体）、アクリル酸エステルースチレンー（メタ）アクリル酸共重合体（例えば、アクリル酸  $C_{2-20}$  アルキルエステルースチレンー（メタ）ア
- 25 クリル酸共重合体）等のアクリル酸エステル（例えば、アクリル酸  $C_{2-20}$  アルキルエステル）とメタクリル酸エステル（例えば、メタクリル酸



C<sub>1</sub>-4アルキルエステル)又はスチレンとをモノマーとして含むアクリル系共重合体などが好ましい。

熱可塑性樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、被着物の種類等を考慮し、粘着シートとした場合の接着性及び耐ブロッキング性を損なわない範囲で適宜選択でき、通常、-10~70℃程度、好ましくは0~50℃程度である。前記ガラス転移温度が低すぎると耐ブロッキング性が低下しやすい。また、前記ガラス転移温度が高すぎると、感熱性粘着剤層を形成する際の加熱乾燥時の製膜が不十分になりやすく、また接着性が低下しやすくなる。

本発明では、固体可塑剤として前記本発明のビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートのみを用いてもよいが、本発明の効果を損なわない範囲で、前記ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートと他の固体可塑剤とを併用してもよい。

他の固体可塑剤としては、例えば、(i)ヒドロキシ化合物(特に、モノヒドロキシ化合物)と多塩基酸(二塩基酸を含む)との多エステル化合物[前記ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートを除く]、(ii)ポリヒドロキシ化合物(ジヒドロキシ化合物を含む)と有機一塩基酸(脂肪族、脂環式又は芳香族モノカルボン酸など)とのエステル化合物(モノエステル又は多エステル化合物)、(iii)リン酸エステル類、亜リン酸エステル類、ホスフィン類等のリン化合物などが挙げられる。

前記(i)ヒドロキシ化合物と多塩基酸との多エステル化合物の代表的な例として、例えば、ジシクロヘキシルフタレート(融点: 63℃)、ジフェニルフタレート(融点: 73℃)、ビス(ジメチルシクロヘキシル)フタレート(融点: 94℃)、ジメントールフタレート(融点: 134℃)、ジボルニルフタレート(融点: 136℃)、ビス(t-ブ

チルシクロヘキシル) フタレート (融点: 103, 150℃) 等のフタル酸エステル類; ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) テレフタレート (融点: 133℃)、ビス (トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) テレフタレート (融点: 103℃)、ビス  
5 (ジメチルシクロヘキシル) テレフタレート (融点: 89℃) 等のテレフタル酸エステル類などが挙げられる。

前記 (ii) ポリヒドロキシ化合物と有機一塩基酸とのエステル化合物の代表的な例として、例えば、安息香酸スクロース (融点: 98℃) などの多価アルコールのカルボン酸エステル類; ハイドロキノンジアセテート (融点: 123℃)、トリメチルハイドロキノンジアセテート (融点: 109℃)、3, 4, 5-トリメチルカテコールジアセテート (融点: 120℃) などの、ベンゼン環がアルキル基で置換されていてもよいハイドロキノン若しくはレゾルシノール又はベンゼン環がアルキル基で置換されたカテコールと有機一塩基酸とのジエステル化合物等が挙げ  
10  
15  
られる。

前記 (iii) リン化合物の代表的な例として、例えば、1, 4-シクロヘキサンジメタノールビス (ジフェニルホスフェート) (融点: 97℃)、レゾルシノールビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート] (融点: 95℃)、トリ (4-メチルフェニル) ホスフェート (融点: 78℃)、トリ (4-tert-ブチルフェニル) ホスファイト (融点: 75℃)、トリフェニルホスフィン (融点: 80℃)、トリ (3-メチルフェニル) ホスフィン (融点: 100℃) などが挙げられる。  
20

前記本発明のビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートと他の固体可塑剤とを組み合わせると、固体可塑剤の再結晶化が遅延され、高い透明性及び接着性が長期に亘って持続するという利点を得られることが多い。この場合の両者の割合は、例えば、前  
25

者／後者＝1／99～99／1、好ましくは5／95～95／5、さらに好ましくは10／90～90／10程度である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、固体可塑剤の含有量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、例えば30～1000重量部、好ましくは100～1000重量部、さらに好ましくは150～900重量部程度である。固体可塑剤の量が少なすぎると、加熱時に十分な粘着性が発現しない場合が生じ、また多すぎると、凝集力が低下し十分な接着強度が発現しないことがある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて粘着付与剤を含有していてもよい。前記粘着付与剤としては、例えば、テルペン樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、クマロンーインデン樹脂、スチレン系樹脂、フェノール樹脂、テルペンーフェノール樹脂、ロジン誘導体（ロジン、重合ロジン、水添ロジン及びそれらのグリセリン、ペンタエリスリトール等とのエステル、樹脂酸ダイマー等）、キシレン樹脂等の樹脂類などを使用できる。これらの粘着付与剤は、2種以上併用してもよい。

熱可塑性樹脂組成物中の粘着付与剤の含有量は、熱可塑性樹脂と固体可塑剤の組み合わせに応じて適宜決められるが、好ましくは熱可塑性樹脂100重量部に対して10～600重量部程度、さらに好ましくは15～500重量部程度である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、上記粘着付与剤のほかに、特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、例えば、製膜助剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等）、帯電防止剤、ブロッキング防止剤（無機粒子、有機粒子等）、親水性成分などを添加してもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、分散剤を用いて熱可塑性樹脂に水を

分散させた水性組成物とすることもできる。用いる分散剤は特に限定されるものではなく、従来より公知のアニオン系、ノニオン系分散剤等の何れも使用することができる。アニオン系分散剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等を挙げることができ、これらの中でもカルボン酸アンモニウム塩が好ましい。ノニオン系分散剤としては、ポリエチレングリコール型のもの、多価アルコール型のものなどを挙げることができる。

前記水性組成物の調製法も、従来より公知の各種の方法を採用することができる。例えば、上記調製法として、本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する各成分を予め混合した後に水に分散させる方法、熱可塑性樹脂エマルジョン又は粘着付与剤エマルジョンに固体可塑剤を分散させた後にこれらのエマルジョンを混合する方法、固体可塑剤を水に分散させておき、この固体可塑剤水分散液に熱可塑性樹脂エマルジョン及び粘着付与剤エマルジョンを混合する方法等が挙げられる。固体可塑剤を上記エマルジョン又は水に分散させる方法としては、熔融させた固体可塑剤を分散させる方法、固体可塑剤を微粉末にしながら分散させる方法及び微粉末にした固体可塑剤を分散させる方法等を例示することができる。

前記熱可塑性樹脂エマルジョンは、乳化重合により調製してもよく、また、乳化重合以外の方法により重合体を得た後、必要に応じて添加剤を用いることによりエマルジョン化して調製してもよい。例えば、水溶性の有機溶剤（例えば、イソプロピルアルコールなどのアルコールなど）の存在下で重合した重合体を含む有機溶液に添加剤（例えば、乳化剤、pH調整剤、酸など）を添加した後、水を添加してエマルジョン化し、その後、有機溶剤を除去することにより熱可塑性樹脂エマルジョンを調製することができる。

水性組成物中の固体可塑剤の平均粒子径は、好ましくは0.5～20

$\mu\text{m}$ 程度であり、さらに好ましくは $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度である。平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ より小さいと耐ブロッキング性が低下したり、粉碎に時間を要して生産性が低下するおそれがある。平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ を超えると塗工面がざらつき、ラベルの品質が低下するおそれがある。

- 5      本発明の熱可塑性樹脂組成物は、感熱性粘着剤として使用することができ、基材の少なくとも一方の面に感熱性粘着剤の層（粘着剤層）を形成することにより、感熱性粘着シートが得られる。感熱性粘着剤の層は、感熱性粘着剤を有機溶剤に溶解させて塗工するか、加熱溶融して塗工することにより形成することができる。また、熱可塑性樹脂が水に分散
- 10      している水性組成物は、これを基材の少なくとも一方の面に塗工して乾燥させることにより、感熱性粘着シートとすることができる。

- 感熱性粘着シートの基材としては、例えば、紙、塗工紙、プラスチックフィルム、木材、布、不織布、金属等を使用できる。プラスチックフィルムを構成するポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロ
- 15      ピレンなどのポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、酢酸セルロース等のセルロース誘導体、ポリエ
- 20      ステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリアルキレンナフタレート等）、ポリカーボネート、ポリアミド（ポリアミド6、ポリアミド6/6、ポリアミド6/10、ポリアミド6/12等）、ポリエステルアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエステル等が挙げられ、さ
- 25      らにこれらの共重合体、ブレンド物、架橋物を用いてもよい。

水性組成物の塗工方法としては、例えば、ロールコーター、エヤナイ

フコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーター、シルクスクリーンコーター等を用いた方法を挙げることができる。感熱性粘着剤層はグラビア印刷機などを用いた印刷により形成することもできる。感熱性粘着剤層の塗工量は、用途に応じて適宜選択でき、例えば  $4 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $5 \sim 15 \text{ g/m}^2$  程度である。

上記感熱性粘着シートは、基材の反対側の面に少なくとも一層のインク吸収層を形成することにより、記録用シートとして使用できる。

また、上記の感熱性粘着シートにおいて、粘着剤層を構成する熱可塑性樹脂として親水性単量体単位を  $5 \sim 50$  モル%含むアクリル系重合体を用いた場合には、粘着剤層がインク吸収機能をも有するため、インクジェット方式による記録シート、オフセット印刷、フレキソ印刷などの印刷用シート（特に水性インキ用シート）などとして利用できる。

さらに、基材としてシュリンクフィルムを用いた場合には、シュリンクラベルとして使用することができる。シュリンクフィルムとして、例えば、ポリ塩化ビニル；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン；ポリスチレンなどのスチレン系樹脂；ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル；これらの複合体等からなる一軸又は二軸延伸フィルムなどが挙げられる。シュリンクフィルムの厚みは、例えば  $15 \sim 150 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $20 \sim 120 \mu\text{m}$  程度である。シュリンクフィルムの少なくとも一方の面には、文字や図柄等を構成する印刷層が形成されていてもよい。また、シュリンクフィルムとディレードタック層（粘着剤層）の間には、隠蔽層や金属蒸着層などが設けられていてもよい。前記シュリンクラベルは、例えば、ペットボトル（ポリエチレンテレフタレート製ボトル）などのプラスチック容器、ガラス容器、金属容器などに使用できる。

また、上記感熱性粘着シートは、シート状の被ラミネート物（例えば、写真、印刷物など）を保護するための保護シート用等のラミネート材としても使用できる。

5 本発明の光学活性なビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートは、前記式（1）で表されるビス〔（1S，5S）－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル〕フタレート、又は式（2）で表されるビス〔（1R，5R）－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル〕フタレートである。このような光学活性な化合物は、シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキサノールとフタル酸又はその反応性誘導体  
10 とを前記のように反応させて得られるビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートの立体異性体混合物〔又は、これを精製して得られるd1－ビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレート〕を光学分割することにより得ることができる。

光学分割法としては、ラセミ体から光学活性な化合物を得るために用  
15 いる慣用の方法を適用できる。好ましい光学分割法には光学分割カラム〔例えば、CHIRALCEL ODカラム（ダイセル化学工業（株）製）〕を用いて分取する方法等が含まれる。本発明の光学活性ビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートは光学分割剤、医薬品等の精密化学品の中間原料などとして有用である。

#### 20 産業上の利用可能性

本発明のビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレート、d1－ビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘキシル）フタレート、meso－ビス（シス－3，3，5－トリメチルシクロヘ  
25 キシル）フタレート及び熱可塑性樹脂組成物は、立体異性体の比率が特定の範囲にあるか又は特定の立体構造を有するので、感熱粘着剤に用い

た場合に、接着強度や耐ブロッキング性、接着強度及び透明性の持続性などを向上させることができる。

本発明の感熱粘着剤及び感熱性粘着シートは、3種の異性体の比率が特定範囲にあるビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）

- 5 フタレートとして用いるので、接着強度や耐ブロッキング性、接着強度及び透明性の持続性などに優れる。

本発明によれば、また、光学分割剤等として有用な新規な光学活性ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートが提供される。

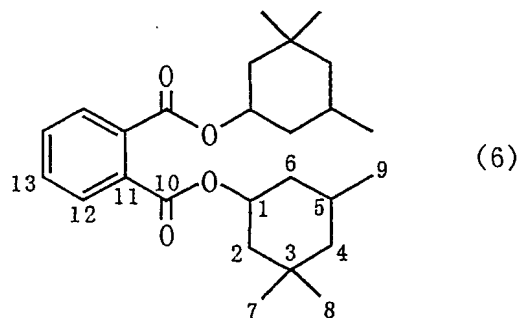
10

## 実施例

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらによって限定されるものではない。なお、反応生成物の分析は下記の方法によった。

- 15 [構造解析]

構造解析は $^{13}\text{C}$ -NMR（ $\text{CDCl}_3$ ）、赤外線吸収スペクトル分析IRで行った。使用機器として、NMRについてはJEOL製のJNM-A500NMR測定装置、IRについては島津製作所製のFTIR-8100M測定装置を用いた。なお、以下の $^{13}\text{C}$ -NMR構造解析における炭素原子の位置番号は下記式（6）に示す通りである。



25



## [融点の測定方法]

示差走査型熱量計（DSC）島津製作所製を用いて窒素雰囲気下、標準アルミパンに測定対象物を5～10mg程度計量し、昇温速度10℃/分、25℃～150℃で測定した。

## 5 [光学異性体の分析方法]

高速液体クロマトグラフィー（島津製作所製、LC10）を用いて分析した。

## 測定条件

10 カラム：CHIRALCEL ODカラム（ダイセル化学工業（株）製）

移動相：ヘキサン／イソプロピルアルコール＝250／1

流速：1.0ml/min

温度：25℃

検出器：UV210nm

15 注入量：10μl（サンプル濃度：1.0mg/ml）

## [光学異性体の分取方法]

高速液体クロマトグラフィー（島津製作所製、LC10）を用いて分取した。

## 分取条件

20 カラム：CHIRALCEL ODカラム250×Φ10mm（ダイセル化学工業（株）製）

移動相：ヘキサン／イソプロピルアルコール＝250／1

流速：4.0ml/min

温度：25℃

25 検出器：UV210nm

注入量：100μl（サンプル濃度：10mg/ml）

## 実施例 1

攪拌翼付 2 L ガラス製 3 ロフラスコにシスー 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール 313 g (2.2 モル)、無水フタル酸 148 g (1.0 モル)、トルエン 1200 ml を仕込み、p-トルエンスルホン酸 21 g (0.11 モル) の触媒の存在下、還流下で反応させた。反応の進行に伴い水が生成するので、これを系外に所定量を留出させた。反応は窒素雰囲気下で 6 時間行った。無水フタル酸の転化率は 99.5% であった。反応終了液に水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH: 5.84 g (0.15 モル) 含有) 200 ml を加えて中和、洗浄し、さらに水 200 ml で洗浄した。有機層を濃縮し、反応混合物を得た。この反応混合物中にメタノール 550 ml、トルエン 20 ml の混合溶媒を晶析溶媒として加え、溶液温度を 60℃ に昇温し、完全に溶解させた。その後、20℃ まで降温し、結晶を析出させ、ろ過、メタノール洗浄後、乾燥した。その結果、ビス(シスー 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートが収率 82% で得られた。

得られたビス(シスー 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートの融点測定では 85℃ と 94℃ の 2 つのピークが見られた。また、光学分割カラムによる分析結果より、立体異性体の比率は (a + b) / c = 54 / 46 であった (a、b 及び c は前記に同じ)。検出時間は、式 (1) と式 (2) の化合物に由来するピークは 10.3 分、15.6 分、式 (3) の化合物に由来するピークは 12.1 分であった。IR 解析の結果、エステルの吸収が  $1717\text{ cm}^{-1}$  に観測された。

$^{13}\text{C}$ -NMR 構造解析の結果、1 位; 72.55 ppm、3 位; 32.34 ppm、4 位; 47.57 ppm、5 位; 27.12 ppm、7 位 (エカトリアル); 33.06 ppm、8 位 (アキシャル); 25.57 ppm、9 位; 22.30 ppm、10 位; 167.05 ppm、

1 1 位 ; 1 3 2 . 6 4 p p m、1 2 位 ; 1 3 0 . 6 5 p p m、1 3 位 ;  
1 2 8 . 7 4 p p mであり、式 ( 1 )、式 ( 2 ) 及び式 ( 3 ) の何れの  
立体異性体においても共通であった ( 以下の実施例及び比較例について  
も同様 ) 。式 ( 1 ) と式 ( 2 ) の立体異性体の 2 位及び 6 位のシグナル  
5 は、それぞれ 4 0 . 2 4 p p m、4 3 . 8 5 p p mに観測され、式 ( 3 )  
の立体異性体の 2 位及び 6 位のシグナルは、それぞれ 4 0 . 2 8 p p  
m、4 0 . 8 2 p p mに観測された。

### 実施例 2

晶析溶媒としてメタノール／トルエンの混合溶媒を使用する代わりに  
10 メタノールのみを 1 2 0 0 m l 使用した以外は実施例 1 と同様の操作を  
行った。その結果、ビス ( シス - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキシ  
ル ) フタレートが収率 7 6 % で得られた。

得られたビス ( シス - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキシル ) フタ  
レートの融点測定では 8 6 ° C、9 6 ° C の 2 つのピークが見られた。また  
15 、光学分割カラムによる分析結果より、立体異性体の比率は ( a + b )  
／ c = 5 8 / 4 2 であった ( a、b 及び c は前記に同じ ) 。検出時間は  
、式 ( 1 ) と式 ( 2 ) の化合物に由来するピークは 1 0 . 3 分、1 5 .  
6 分、式 ( 3 ) の化合物に由来するピークは 1 2 . 1 分であった。I R  
解析の結果、エステルの吸収が 1 7 1 7 c m<sup>-1</sup>に観測された。

20 <sup>13</sup>C - NMR 構造解析の結果、式 ( 1 ) と式 ( 2 ) の立体異性体の 2  
位及び 6 位のシグナルは、それぞれ 4 0 . 2 4 p p m、4 3 . 8 5 p p  
mに観測され、式 ( 3 ) の立体異性体の 2 位及び 6 位のシグナルは、そ  
れぞれ 4 0 . 2 8 p p m、4 0 . 8 2 p p mに観測された。

### 実施例 3

25 攪拌翼付 2 L ガラス製 3 ロフラスコにシス - 3 , 3 , 5 - トリメチル  
シクロヘキサノール 3 1 3 g ( 2 . 2 モル )、無水フタル酸 1 4 8 g (

1. 0 モル)、シクロヘキサン 1200 ml を仕込み、p-トルエンスルホン酸 21 g (0.11 モル) の触媒の存在下、還流下で反応させた。反応の進行に伴い水が生成するので、これを系外に所定量を留出させた。反応は窒素雰囲気下で 11 時間行った。無水フタル酸の転化率は 99.1% であった。反応終了液に水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH: 5.84 g (0.15 モル) 含有) 200 ml を加えて中和、洗浄し、さらに水 200 ml で洗浄した。有機層を濃縮し、反応混合物を得た。この反応混合物中にメタノール 300 ml、シクロヘキサン 200 ml の混合溶媒を晶析溶媒として加え、溶液温度を 60℃ に昇温し、完全に溶解させた。その後、20℃ まで降温し、結晶を析出させ、ろ過、メタノール洗浄後、乾燥した。その結果、ビス(シス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートが収率 65% で得られた。

得られたビス(シス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートの融点測定では 86℃ と 97℃ の 2 つのピークが見られた。また、光学分割カラムによる分析結果より、立体異性体の比率は  $(a+b)/c = 62/38$  であった (a、b 及び c は前記に同じ)。検出時間は、式(1)と式(2)の化合物に由来するピークは 10.3 分、15.6 分、式(3)の化合物に由来するピークは 12.1 分であった。IR 解析の結果、エステルの吸収が  $1717\text{ cm}^{-1}$  に観測された。

$^{13}\text{C}$ -NMR 構造解析の結果、式(1)と式(2)の立体異性体の 2 位及び 6 位のシグナルは、それぞれ 40.24 ppm、43.85 ppm に観測され、式(3)の立体異性体の 2 位及び 6 位のシグナルは、それぞれ 40.28 ppm、40.82 ppm に観測された。

#### 実施例 4

晶析溶媒としてメタノール/トルエン (420 ml / 60 ml) の混合溶媒を使用し、固形分濃度 46% で晶析を行った以外は実施例 1 と同

様の操作を行った。さらに、得られた晶析物に対して上記と同様の組成比の晶析溶媒を用いて晶析を3回繰り返した。その結果、ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートが収率38%で得られた。

- 5 得られたビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートの融点は107℃であった。また、光学分割カラムによる分析結果より、式（1）と式（2）の立体異性体[d1-ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート]のみであることが分かった。検出時間は、式（1）と式（2）の化合物に由来するピークは10.3分、15.6分であった。IR解析の結果、エステルの吸収が1717 cm<sup>-1</sup>に観測された。

<sup>13</sup>C-NMR構造解析の結果、式（3）の立体異性体の2位及び6位のシグナルは、それぞれ40.28 ppm、40.82 ppmに観測された。

#### 15 実施例5

- 晶析溶媒としてメタノールを3500 ml使用し、固形分濃度約11%で晶析を行った以外は実施例1と同様の操作を行った。晶析での濾液を濃縮することで白色結晶を得た。この結晶に固形分濃度10%となるようにメタノール溶媒を加えて晶析を行い、濾液を濃縮して白色結晶を得た。この操作を3回繰り返した。その結果、ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートが収率44%で得られた。

- 25 得られたビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレートの融点は73℃であった。また、光学分割カラムによる分析結果より、式（3）の立体異性体[meso-ビス（シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル）フタレート]のみであることが分かった。検出時間は、式（1）と式（2）の化合物に由来するピークは10.3分

、15.6分であった。IR解析の結果、エステルの吸収が $1717\text{ cm}^{-1}$ に観測された。

$^{13}\text{C}$ -NMR構造解析の結果、式(1)と式(2)の立体異性体の2位及び6位のシグナルは、それぞれ $40.24\text{ ppm}$ 、 $43.85\text{ ppm}$ に観測された。

#### 実施例6

晶析溶媒としてメタノール／トルエン(420ml／70ml)の混合溶媒を使用し、固形分濃度46%で晶析を行った以外は実施例1と同様の操作を行った。さらに得られた晶析物に対して上記と同様の組成比の晶析溶媒を用いて晶析を2回繰り返した。その結果、ビス(シス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートが収率41%で得られた。

得られたビス(シス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートの融点測定では $88^{\circ}\text{C}$ と $100^{\circ}\text{C}$ の2つのピークが見られた。また、光学分割カラムによる分析結果より、立体異性体の比率は $(a+b)/c=92/8$ であった(a、b及びcは前記に同じ)。検出時間は、式(1)と式(2)の化合物に由来するピークは10.3分、15.6分、式(3)の化合物に由来するピークは12.1分であった。IR解析の結果、エステルの吸収が $1717\text{ cm}^{-1}$ に観測された。

$^{13}\text{C}$ -NMR構造解析の結果、式(1)と式(2)の立体異性体の2位及び6位のシグナルは、それぞれ $40.24\text{ ppm}$ 、 $43.85\text{ ppm}$ に観測され、式(3)の異性体の2位及び6位のシグナルは、それぞれ $40.28\text{ ppm}$ 、 $40.82\text{ ppm}$ に観測された。

さらに得られた化合物のうち前記光学分割カラム分析における15.6分のピークに相当する化合物を光学分割用カラムにより分取した。得られた白色結晶の融点は $63.2^{\circ}\text{C}$ を示した。これを光学分割カラムで

分析したところ、検出時間 12.1 分のピーク（式（3）の化合物に由来するピーク）、及び検出時間 10.3 分のピーク（式（1）または式（2）の何れかの化合物に由来するピーク）は観測されず、検出時間 15.6 分のピーク〔式（1）または式（2）の何れか一方の化合物（  
5 ービス（シス－3, 3, 5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートまたは1ービス（シス－3, 3, 5－トリメチルシクロヘキシル）フタレート）に由来するピーク〕のみが観測された。

$^{13}\text{C}$ -NMR 構造解析の結果、式（1）または式（2）の立体異性体の2位及び6位のシグナルは、それぞれ 40.24 ppm、43.85  
10 ppm に観測された。

#### 比較例 1

晶析溶媒としてエタノールのみを 570 ml 使用した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。その結果、ビス（シス－3, 3, 5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートが収率 80% で得られた。

15 得られたビス（シス－3, 3, 5－トリメチルシクロヘキシル）フタレートの融点測定では 93℃ のピークが見られた。また、光学分割カラムによる分析結果より、立体異性体の比率は  $(a + b) / c = 50 / 50$  であった（a、b 及び c は前記に同じ）。検出時間は、式（1）と式（2）の化合物に由来するピークは 10.3 分、15.6 分、式（3）  
20 の化合物に由来するピークは 12.1 分であった。IR 解析の結果、エステルの吸収が  $1717\text{ cm}^{-1}$  に観測された。

$^{13}\text{C}$ -NMR 構造解析の結果、式（1）と式（2）の立体異性体の2位及び6位のシグナルは、それぞれ 40.24 ppm、43.85 ppm に観測され、式（3）の異性体の2位及び6位のシグナルは、それぞれ  
25 40.28 ppm、40.82 ppm に観測された。

#### 実施例 7

(固体可塑剤水分散液の調製)

固体可塑剤として実施例1で得られたビス(シス-3, 3, 5-トリ  
メチルシクロヘキシル)フタレート[(a+b)/c=54/46] 1  
00重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アン  
5 モニウム塩) 15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用い  
て平均粒子径が2.2  $\mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、ビス(シス  
-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートの水分散液を得  
た。なお、固体可塑剤の平均粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置  
(株)堀場製作所製、LA-500)により測定し、メジアン径で記載し  
10 た。

(感熱性粘着剤の調製)

上記で調製したビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル  
)フタレートの水分散液中に、熱可塑性樹脂としてスチレン-ブタジエ  
ン-アクリル酸共重合体(ガラス転移温度 $T_g$ : 20 $^{\circ}\text{C}$ )の水系エマル  
15 ジョン、粘着付与剤としての水素添加テルペン樹脂の水系分散液及び水  
を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度54重量%の感熱性粘着剤  
を得た。このときの配合比は、固体可塑剤[ビス(シス-3, 3, 5-  
トリメチルシクロヘキシル)フタレート] 100重量部に対して熱可塑  
性樹脂(スチレン-ブタジエン-アクリル酸共重合体) 35重量部、粘  
20 着付与剤(水素添加テルペン樹脂) 20重量部であった。

(感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量84.9  $\text{g}/\text{m}^2$ の片アート紙の  
原紙面(裏面)及び厚さ25  $\mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理したポリエチ  
レンテレフタレートフィルム(以下、単に「PETフィルム」ともいう  
25 )に、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が12  $\text{g}/\text{m}^2$ となるよう  
に塗工し、70 $^{\circ}\text{C}$ で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。



## 実施例 8

固体可塑剤として実施例 2 で得られたビス（シス－3，3，5－トリ  
メチルシクロヘキシル）フタレート  $[(a+b)/c=58/42]$  を  
用いた以外は、実施例 7 と同様にして固体可塑剤水分散液及び感熱性粘  
5 着剤の調製、及び感熱性粘着シートの作製を行った。

## 実施例 9

固体可塑剤として実施例 3 で得られたビス（シス－3，3，5－トリ  
メチルシクロヘキシル）フタレート  $[(a+b)/c=62/38]$  を  
用いた以外は、実施例 7 と同様にして固体可塑剤水分散液及び感熱性粘  
10 着剤の調製、及び感熱性粘着シートの作製を行った。

## 実施例 10

固体可塑剤として実施例 4 で得られたビス（シス－3，3，5－トリ  
メチルシクロヘキシル）フタレート  $[(a+b)=100\text{モル}\%]$  を用  
いた以外は、実施例 7 と同様にして固体可塑剤水分散液及び感熱性粘着  
15 剤の調製、及び感熱性粘着シートの作製を行った。

## 比較例 2

固体可塑剤として比較例 1 で得られたビス（シス－3，3，5－トリ  
メチルシクロヘキシル）フタレート  $[(a+b)/c=50/50]$  を  
用いた以外は、実施例 7 と同様にして固体可塑剤水分散液及び感熱性粘  
20 着剤の調製、及び感熱性粘着シートの作製を行った。

## ◎【0000】

## 性能試験 1

実施例 7～10 及び比較例 2 で得られた感熱性粘着シートについて下  
記の性能試験を行った。

## 25 (接着強度)

PET フィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅 25 mm、

長さ 125 mm の大きさに切断して試験片とした。この試験片を 120℃ で 30 秒間加熱して粘着性を発現させ、ガラス板〔岩城硝子（株）製、Micro Slide Glass 白緑磨〕上に置き、ゴムロールで 2 kg の荷重をかけて 1 往復することにより貼付した。これを 23℃、50% RH の雰囲気下に 1 日放置した後、引張り試験機（オリエンテック社製、テンシロン UCT-5T）を使用して、引張り速度 300 mm/分、剥離角度 180° で接着力（N/25 mm）を測定した。その結果を表 1 に示す。

（耐ブロッキング性）

10 片アート紙に塗工して得られた感熱性粘着シート 4 枚をアート紙の光沢面（表面）と感熱性粘着剤を塗工した面（裏面）とが接するように重ね、500 gf/cm<sup>2</sup>（= 49 kPa）の荷重をかけて 55℃ の雰囲気下に 24 時間放置した後、以下の基準で耐ブロッキング性の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

- 15 5：剥離抵抗なく剥離した。
- 4：剥離時に若干音を発しながら剥離した。
- 3：剥離時に連続的に音を発しながら剥離した。
- 2：剥離時に紙の繊維が一部粘着層に残った。
- 1：ブロッキングにより紙が破れた。

20

25

表 1

	接着強度 (N/25mm)	耐ブロッキング性
実施例 7	12.3	5
実施例 8	13.9	5
実施例 9	15.0	5
実施例 10	14.7	5
比較例 2	9.6	4

表 1 の結果から、実施例 7 ～ 10 の感熱性粘着シートは比較例 2 の感熱性粘着シートと比較して接着強度が著しく高い上、耐ブロッキング性にも優れていることが分かる。

#### 実施例 11

##### (固体可塑剤水分散液 1 の調製)

固体可塑剤として実施例 5 で得られたビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレート [c = 100 モル%] 100 重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15 重量部及び水 80 重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径が  $2.2 \mu\text{m}$  になるまで粉碎することにより、ビス (シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル) フタレートの水分散液 (固体可塑剤水分散液 1) を得た。なお、固体可塑剤の平均粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置 ((株) 堀場製作所製、LA-500) により測定し、メジアン径で記載した。

##### (固体可塑剤水分散液 2 の調製)

固体可塑剤としてレゾルシノールビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート] (融点:  $95^{\circ}\text{C}$ ) 100 重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩) 15 重量部及び水

80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径が $2.6\mu\text{m}$ になるまで粉砕することにより、レゾルシノールビス[ジ(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート]の水分散液(固体可塑剤水分散液2)を得た。

5 (感熱性粘着剤の調製)

上記で調製した固体可塑剤水分散液1と2とを、固形分重量比で、ビス(シス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシル)フタレート:レゾルシノールビス[ジ(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート]=50:50となるように配合した固体可塑剤水分散液中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 $T_g$ : $25^{\circ}\text{C}$ )の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度47重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤100重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)17重量部、粘着付与剤(テルペン樹脂)26重量部であった。

(感熱性粘着シートの作製)

上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 $84.9\text{g}/\text{m}^2$ の片アート紙の原紙面(裏面)及び厚さ $25\mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理したポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、単に「PETフィルム」ともいう)に、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が $12\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工し、 $40^{\circ}\text{C}$ で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

比較例3

(固体可塑剤水分散液3の調製)

25 固体可塑剤としてジシクロヘキシルフタレート(融点: $65^{\circ}\text{C}$ )100重量部、分散剤としてアニオン系界面活性剤(ポリカルボン酸アンモ

ニウム塩) 15重量部及び水80重量部を混合し、ボールミルを用いて平均粒子径が $2.2\mu\text{m}$ になるまで粉碎することにより、ジシクロヘキシルフタレートの水分散液(固体可塑剤水分散液3)を得た。

(感熱性粘着剤の調製)

- 5 上記で調製したジシクロヘキシルフタレートの水分散液(固体可塑剤水分散液3)中に、熱可塑性樹脂としてのアクリル系重合体(2-エチルヘキシルアクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体、ガラス転移温度 $T_g$ :  $25^{\circ}\text{C}$ )の水系エマルジョン、粘着付与剤としてのテルペン樹脂の水系分散液及び水を加えて均一になるまで攪拌し、固形分濃度50重量%の感熱性粘着剤を得た。このときの配合比は、固体可塑剤(ジシクロヘキシルフタレート)100重量部に対して熱可塑性樹脂(アクリル系重合体)17重量部、粘着付与剤(テルペン樹脂)26重量部であつた。

(感熱性粘着シートの作製)

- 15 上記で調製した感熱性粘着剤を秤量 $84.9\text{g}/\text{m}^2$ の片アート紙の原紙面(裏面)及び厚さ $25\mu\text{m}$ の表面をコロナ放電処理したPETフィルムに、バーコーターを用いて乾燥後の塗工量が $12\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗工し、 $40^{\circ}\text{C}$ で2分間乾燥させて感熱性粘着シートを得た。

性能試験2

- 20 実施例11及び比較例3で得られた感熱性粘着シートについて下記の性能試験を行った。

(接着強度、透明性)

- 25 PETフィルムに塗工して得られた感熱性粘着シートを幅 $25\text{mm}$ 、長さ $125\text{mm}$ の大きさに切断して試験片とした。この試験片を $140^{\circ}\text{C}$ で30秒間加熱して粘着性を発現させ、ガラス板[岩城硝子(株)製、Micro Slide Glass 白緑磨)上に置き、ゴムロールで $2\text{kg}$ の荷重を

かけて1往復することにより貼付した。これを23℃、50%RHの雰囲気下に放置し、1日後、1ヶ月後、3ヶ月後に接着強度試験を行った。接着強度試験は、引張り試験機（オリエンテック社製、テンシロンUC T-5 T）を使用して、引張り速度300mm/分、剥離角度180°で接着力（N/25mm）を測定した。また透明性を目視で確認した。その結果を表2に示す。

（耐ブロッキング性）

片アート紙に塗工して得られた感熱性粘着シート4枚をアート紙の光沢面（表面）と感熱性粘着剤を塗工した面（裏面）とが接するように重ね、500gf/cm<sup>2</sup>（=49kPa）の荷重をかけて40℃の雰囲気下に24時間放置した後、以下の基準で耐ブロッキング性の評価を行った。その結果を表2に示す。

5：剥離抵抗なく剥離した。

4：剥離時に若干音を発しながら剥離した。

15 3：剥離時に連続的に音を発しながら剥離した。

2：剥離時に紙の繊維が一部粘着層に残った。

1：ブロッキングにより紙が破れた。

表 2

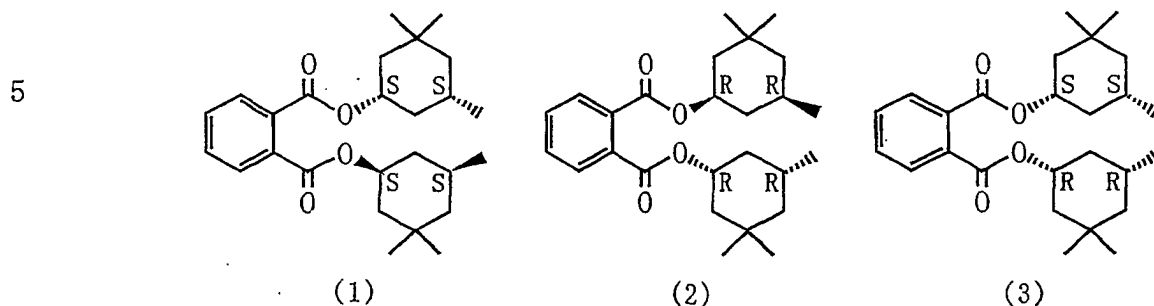
	接着強度 (N/25mm)			透明性			耐ブロッキング性
	1日後	1ヶ月後	3ヶ月後	1日後	1ヶ月後	3ヶ月後	
実施例11	15.7	15.3	14.9	透明	透明	透明	5
比較例3	9.4	0	0	透明	不透明	不透明	3

表2の結果から、比較例3の感熱性粘着シートは1ヶ月後に固体可塑性剤が再結晶化して不透明になり、接着強度が0になってしまうのに対して、実施例11の感熱性粘着シートは、3ヶ月後でも高い透明性、接着

強度を維持しており、また、耐ブロッキング性も優れていることが分かる。

## 請求の範囲

1. 下記式(1)、(2)及び(3)

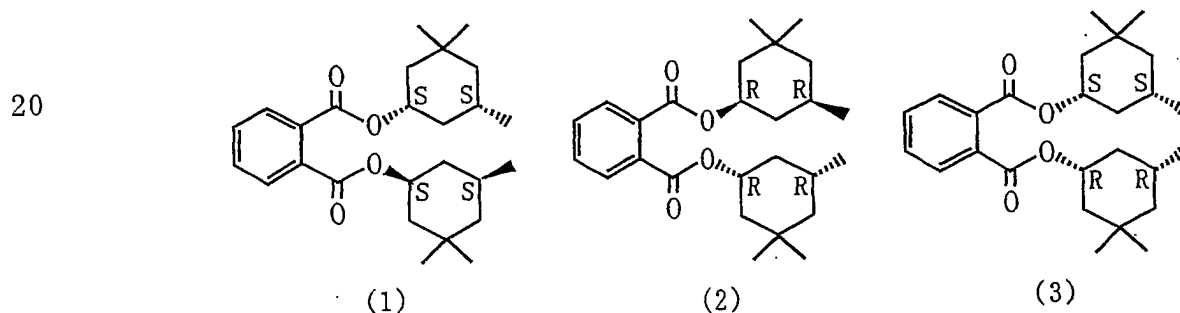


10 で表される立体異性体を下記の割合で含むビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレート。

50モル% < a + b、又は50モル% < c

[式中、a、b及びcは、それぞれ式(1)、式(2)及び式(3)で表される立体異性体の割合(モル%)を示し、a + b + c = 100モル%である]

15 2. シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールとフタル酸又はその反応性誘導体とを反応させて得られるビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートの立体異性体混合物を精製して、下記式(1)、(2)及び(3)



25 で表される立体異性体を下記の割合で含むビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートを得るビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートの製造方法。

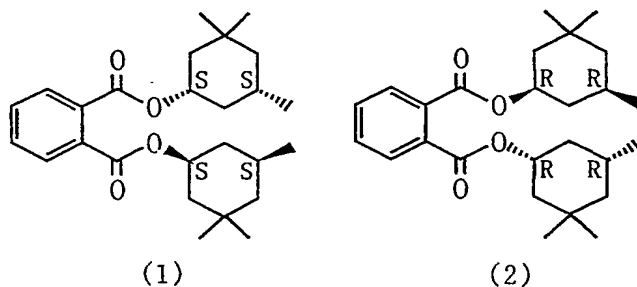


50モル% < a + b、又は50モル% < c

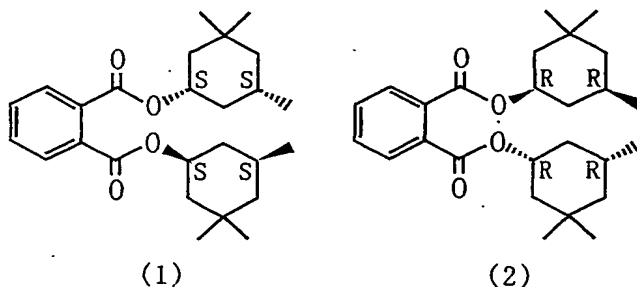
[式中、a、b及びcは、それぞれ式(1)、式(2)及び式(3)で表される立体異性体の割合(モル%)を示し、a + b + c = 100モル%である]

3. ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレー  
トの立体異性体混合物の精製を晶析により行う請求の範囲第2項記載の  
ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレートの製  
造方法。

4. 下記式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物から  
なるd1-ビス(シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタ  
レート。



5. 下記式(1)又は(2)で表される光学活性なビス(シス-3,  
3, 5-トリメチルシクロヘキシル)フタレート。

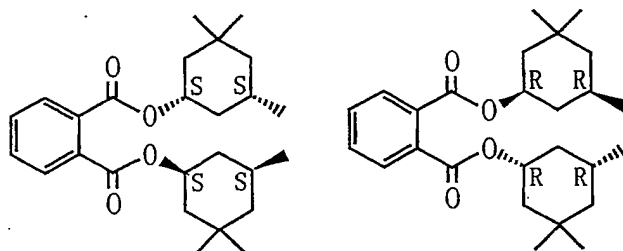


6. シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールとフタル酸又  
はその反応性誘導体とを反応させて得られるビス(シス-3, 3, 5-  
トリメチルシクロヘキシル)フタレートの立体異性体混合物を光学分割

して、下記式（１）又は（２）で表される光学活性なビス（シス－３，  
 ３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレートを得る光学活性ビス（  
 シス－３，３，５－トリメチルシクロヘキシル）フタレートの製造方法

。

5

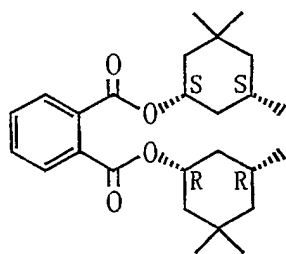


(1)

(2)

10

7. 下記式（３）で表される *meso*－ビス（シス－３，３，５－トリ  
 リメチルシクロヘキシル）フタレート。

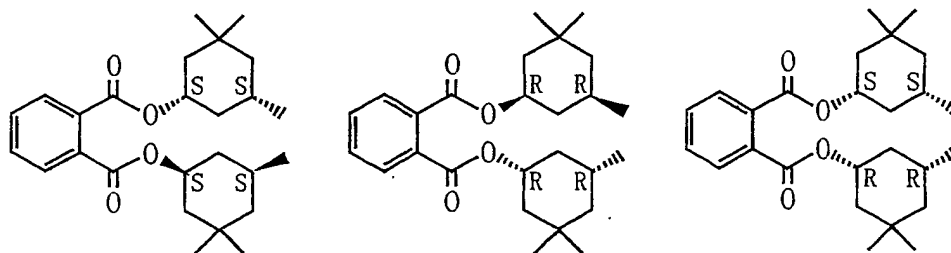


(3)

15

8. 熱可塑性樹脂及び固体可塑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物であ  
 って、固体可塑剤が、下記式（１）、（２）及び（３）

20



(1)

(2)

(3)

25

で表される立体異性体を下記の割合で含むビス（シス－３，３，５－トリ  
 リメチルシクロヘキシル）フタレートである熱可塑性樹脂組成物。

50モル％＜ $a + b$ 、又は50モル％＜ $c$

[式中、a、b及びcは、それぞれ式(1)、式(2)及び式(3)で表される異性体の割合(モル%)を示し、 $a + b + c = 100$ モル%である]

5 9. さらに粘着付与剤を含有する請求の範囲第8項記載の熱可塑性樹脂組成物。

10 10. 熱可塑性樹脂が水に分散した水性組成物である請求の範囲第8項又は第9項記載の熱可塑性樹脂組成物。

11. 請求の範囲第8項～第10項の何れかの項に記載の熱可塑性樹脂組成物を含有する感熱性粘着剤。

10 12. 基材シートの少なくとも一方の面に請求の範囲第11項記載の感熱性粘着剤で構成された粘着剤層が設けられている感熱性粘着シート。

15 13. 基材シートの少なくとも一方の面に請求の範囲第11項記載の感熱性粘着剤を塗工して粘着剤層を設ける感熱性粘着シートの製造方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05503

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C69/80, C07C67/08, C07C67/52, C09J11/06, C08K5/12,  
C08L101/00 // C07M7:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C69/80, C07C67/08, C07C67/52, C09J11/06, C08K5/12, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 989162 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 29 March, 2000 (29.03.00), & WO 99/50356 A1	1~13
EA	JP 2000-234151 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 28 August, 2001 (28.08.01) (Family: none)	1~13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing  
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 September, 2001 (27.09.01)Date of mailing of the international search report  
09 October, 2001 (09.10.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C07C69/80, C07C67/08, C07C67/52, C09J11/06,  
C08K5/12, C08L101/00 // C07M7:00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C07C69/80, C07C67/08, C07C67/52, C09J11/06,  
C08K5/12, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 989162 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.) 29. 3月. 2000 (29. 03. 00) & W0 99/50356 A1	1 ~ 13
E A	JP 2001-234151 A (ダイセル化学工業株式会社) 28. 8月. 2001 (28. 08. 01) (ファミリーなし)	1 ~ 13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 09. 01

国際調査報告の発送日

09.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司



4 H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

THIS PAGE BLANK (USPTO)